

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-268818

⑬ Int. Cl.⁵

B 01 D 71/02
C 01 B 3/50

識別記号

5 0 0

庁内整理番号

7824-4D
8518-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)11月2日

審査請求 有 請求項の数 6 (全7頁)

⑮ 発明の名称 水素分離材

⑯ 特 願 平1-92053

⑰ 出 願 平1(1989)4月12日

⑱ 発 明 者	宮 村	弘	大阪府豊中市新千里西町3-20-10
⑱ 発 明 者	石 川	博	大阪府池田市五月丘1-10-16
⑱ 発 明 者	境	哲 男	兵庫県尼崎市田能4-13-1
⑱ 発 明 者	君 島	哲 也	神奈川県川崎市幸区塚越4-320 日本酸素株式会社内
⑱ 発 明 者	羽 坂	智	神奈川県川崎市幸区塚越4-320 日本酸素株式会社内
⑲ 出 願 人	工 業 技 術 院 長		東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
⑳ 復 代 理 人	弁 理 士 志 賀 正 武		
㉑ 出 願 人	日 本 酸 素 株 式 有 限 公 司		東京都港区西新橋1丁目16番7号
㉒ 代 理 人	弁 理 士 志 賀 正 武		

明 細 書

1. 発明の名称

水素分離材

2. 特許請求の範囲

(1) 小孔を有する多孔質基板に水素吸蔵合金製薄膜が積層された水素分離材であって、

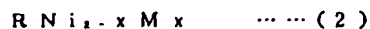
前記薄膜が、下記一般式(1)で示される水素貯蔵合金からなり、水素吸蔵により非晶質状態になるものであることを特徴とする水素分離材。



((1)式中Rは希土類金属元素を示す。)

(2) 小孔を有する多孔質基板に水素吸蔵合金製薄膜が積層された水素分離材であって、

前記薄膜が、下記一般式(2)で示される水素貯蔵合金からなり、水素吸蔵により非晶質状態になるものであることを特徴とする水素分離材。



((2)式中Rは希土類金属元素、Mは遷移金属あるいはⅢb族の元素を示し、xは2.0以下の

値である。)

(3) 水素吸蔵合金製薄膜の膜厚が50μm以下であることを特徴とする請求項1または2記載の水素分離材。

(4) 前記多孔質基板が、平均孔径1μm以下のものであることを特徴とする請求項1または2記載の水素分離材。

(5) 前記多孔質基板の孔径分布が平均孔径の±5%以内の分布範囲であるとともに、組成がSiO₂:75~99.9wt%、Al₂O₃:12wt%以下、B₂O₃:12wt%以下、Na₂O:8wt%以下、K₂O:8wt%以下、MgO:8wt%以下の範囲にあることを特徴とする請求項3記載の水素分離材。

(6) 前記多孔質基板が、遷移金属、Ⅲb族の元素あるいはガラスからなる下地層が表面に形成されたものであることを特徴とする請求項1または2記載の水素分離材。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、水素ガスの回収、精製、除去等に好

適に利用でき、燃料電池や1次および2次電池の水素極にも利用できる水素分離材に関するものである。

「従来技術と発明が解決しようとする課題」

半導体産業では、高純度水素ガスを選択的に回収したり分離したりする方法として、従来一般に低温吸着法やPd膜法などが利用されている。

ところが低温吸着法は、液体窒素を必要とするため高压ガス取締法の規制を受けると共に、実施するには極低温技術を利用しなければならない問題がある。

またPd膜法にあっては、高価な膜を用いる必要があるうえ、操業温度が高いという問題がある。

このような問題に対処するため、安価な水素吸蔵合金を用いて水素ガスを選択的に回収したり分離したりする水素分離材が提案されている。

しかしながら、従来提案されている水素分離材では、使用する水素吸蔵合金が結晶性のものであるため、水素の吸蔵と放出とを繰り返すうちに微粉化してしまう。このため、微粉化した水素吸蔵

水素分離材であって、前記薄膜が、下記一般式(1)で示される水素貯蔵合金によって形成され水素吸蔵により非晶質状態になるものである。



また請求項2の水素分離材は、前記薄膜が下記一般式(2)からなるものである。



(1)式および(2)式中Rは希土類金属元素を示し、Mは遷移金属あるいはⅢb族の元素を示し、xは2.0以下の値である。)

(1)式および(2)式中Rは、単一の希土類金属元素だけでなく、希土類金属の混合体たとえばミッシュメタル(Mn)として知られるランタン(La)とセリウム(Ce)の合金などであっても良い。

(2)式中Mの示す遷移金属の元素としては、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、鉄(Fe)、モリブデン(Mo)、パラジウム(Pd)、ニオブ(Nb)、タングステン(W)、ジルコニウム(Zr)、バナジウム(V)等を、またⅢb族元素としてはアルミニウム(Al)、ホウ素(B)等を挙げることができる。

合金が系外に放出されないように対策する必要がある等の問題があった。

その解決策として、水素吸蔵合金を薄膜にした水素分離材を用いることも提案されている。しかしながら先に提案されている水素吸蔵合金の薄膜は結晶性のものであったので、水素吸蔵時に薄膜が体積膨張して、基板から剥離したり、ピンホールを生じる問題があった。

そこで非晶質性の水素吸蔵合金を圧縮加工して水素分離材に用いることも提案されたが、この方法によると分離材は多孔質になって、高純度の水素ガスを分離することは困難であった。

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、安価な水素吸蔵合金を用いた水素分離法に好適に利用できる水素分離材であって、水素吸蔵合金製薄膜の基板からの剥離やピンホール発生等のトラブルの無い水素分離材を提供することを目的とする。

「課題を解決するための手段」

請求項1の水素分離材は、小孔を有する多孔質基板の表面に水素吸蔵合金製薄膜が積層された水

素分離材であって、前記薄膜が、下記一般式(1)で示される水素貯蔵合金によって形成され水素吸蔵により非晶質状態になるものである。

(1)式あるいは(2)式で示される水素吸蔵合金からなる薄膜の膜厚は、50μm以下であることが望ましい。膜厚を50μm以下に設定すると、単位面積当たりの水素透過速度が向上する。

この水素吸蔵合金製薄膜を支持する前記多孔質基板は、平均孔径が1μm以下であると、前記水素吸蔵合金製薄膜の剥離をより確実に抑止できる。又、多孔質基板は、孔径分布がそろっているもの、特に孔径分布が平均孔径の±5%以内のものであることが望ましい。分布が±5%を越えると、ピンホールが生じ易い等の不都合が生じる。

この多孔質基板には、ステンレス鋼製のフィルタ、アルミナ等のセラミックス製のフィルタ、多孔質ガラスなどを使用できる。このうち多孔質ガラスは、SiO₂:75~99.9wt%、Al₂O₃:12wt%以下、B₂O₃:12wt%以下、Na₂O:8wt%以下、K₂O:8wt%以下、MgO:8wt%以下の範囲の組成を有するものであることが望ましい。

またSiO₂が多いよりは、Al₂O₃、B₂O₃、

Na₂O、K₂O、MgO等の酸化物が多く存在する方が好ましい。このような多孔質ガラスは前記(1)式あるいは(2)式で示される水素吸蔵合金との親和性が強いので、この基板を用いると基板と薄膜との密着性がより向上し薄膜の剥離を確実に抑制できる。

多孔質基板の表面には、必要に応じて下地層を形成しておくことが望ましい。下地層は、前記水素吸蔵合金製薄膜と基板の親和性を高めたり、使用温度範囲での基板と薄膜の熱膨張係数の差を緩和して、薄膜が剥離したり薄膜にピンホールが発生するのを防止するものである。このような下地層は、遷移金属、Ⅲb族の元素あるいはガラスによって形成されることが望ましい。例えば、多孔質基板が多孔質ガラス製である場合には、ソーダガラスや銅メッキによって下地層を形成すると水素吸蔵合金製薄膜と基板との親和性をより一層強めることができる。

前記下地層は、多孔質基板全体の50重量%以下の範囲で形成されることが望ましい。下地層から薄膜が剥離したり、薄膜にピンホールが生じる危険が生じる。

また水素分離操作時の圧力は、主に多孔質基板の曲げ強さに依存するが、高圧ガス取締法で規制される圧力範囲以下に設定されることが望ましい。

さらに本発明の水素分離材の水素吸蔵合金製薄膜は酸化され易いので、水素分離操作時に処理対象となるガスは、酸化性のガス成分の少ないものであることが望ましい。具体的には、被処理ガスに含まれる酸化性ガス成分はガス全体の0.1%以下であることが望ましい。

「作用」

本発明の水素分離材を用いた水素分離処理は、分離材の一方の側に処理対象となる水素含有ガスを供給して行なわれる。被処理ガスに含まれる各種の分子のうち水素分子のみが水素吸蔵合金製薄膜の表面で解離する。この解離した水素は、被処理ガスを供給された水素分離材の一方の側と他方の側との圧力差により水素吸蔵合金製薄膜内を拡散して膜を通過し、ついで多孔質基板の孔を通過

多孔質基板全体の50重量%を越えると、水素透過速度が低下するという不都合が生じる。

請求項1および2の水素分離材の水素吸蔵合金製薄膜は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法(PVD法)や気相成長法(CVD法)などの乾式の薄膜形成技術によって形成することができる。特にPVD法で薄膜を形成すると、水素吸蔵合金の組成制御を容易に行うことができる。

これらの方法で水素吸蔵合金製薄膜を形成すると、成膜される水素吸蔵合金は非晶質状態、あるいはC14、C15またはC36のラーベス構造の結晶状態になるが、一度水素を吸蔵すると非晶質状態になる。従って本発明に係る水素分離材は非結晶状態で使用されることになる。

なお本発明の水素分離材を用いた水素分離操作は、100℃～300℃の温度範囲で行なわれることが望ましい。300℃を越えた温度で操作が行なわれると、薄膜を形成する前記(1)(2)式で示される水素吸蔵合金が結晶化するため、基板か

する。この結果、水素分離材の他方の側に水素が分離精製される。

本発明の水素分離材の薄膜は、一般式(1)あるいは一般式(2)で示される水素貯蔵合金からなり、水素吸蔵により非晶質状態になるものなので、含有水素量の変化による体積変動が極めて小さいうえ、粒界に起因する割れが生じない。

従って本発明の水素分離材は、多孔質基板からの薄膜の剥離が抑止されると共に薄膜にピンホールが生じにくいものとなる。

また本発明の水素分離材は、水素吸蔵合金製薄膜が多孔質基板に積層されたものなので、薄膜を極薄く形成することができる。従って本発明の水素分離材によれば、水素吸蔵合金製薄膜を薄く形成して水素の透過速度を向上することができる。

「実施例」

以下実施例に沿って本発明の水素分離材を詳しく説明する。

(実施例1)

本発明の一実施例により水素分離材を製作して、

水素加圧試験および水素分離試験に供した。

この水素分離材は、第1図に示すように、多孔質基板1の一方の面に薄膜2が積層されたものである。多孔質基板1は、シラス組成を有する多孔質ガラスに銅製の下地層が被覆されたもので、平均孔径は3000Åであった。この多孔質ガラスの孔径分布は、第2図に示すように、極めてシャープであった。この多孔質ガラスの、他の特性を第1表にまとめて示す。

以下余白

第1表

化学組成 (wt%)	SiO ₂	80
	Al ₂ O ₃	5
	B ₂ O ₃	10
	その他	5
細孔容積(cc/g)		0.45
比表面積(m ² /g)		10
耐熱温度(℃)		550
内圧強度(kg/cm ²)		40
熱膨張係数(×10 ⁻⁷ /℃)		40

薄膜2は厚さ5μmのもので、この薄膜2をなす水素吸蔵合金の組成はLaNi₅であった。この薄膜2は、成膜時には一部にC15ラーベス構造の結晶状態になっていたが、一度水素吸蔵させたところ完全な非晶質状態になった。

この水素分離材は、次のようにして製造された。

まず基板1となる多孔質ガラスをアセトンで洗浄し、Cuを無電解メッキして下地層を形成した。ついでこのものをスパッタ装置にセットして薄

膜2を形成した。ターゲットには分割型ターゲットを用いた。分割角はLaが40度、Niが50度であった。これらを各4枚用意して張り合わせターゲットとした。スパッタリングの条件は以下の通りである。

雰囲気	4×10 ⁻³ Torr(Ar)
基板乾燥	150℃、300sec
エッチング	150℃、200W、30sec
プレスバック	200W、180sec
スパッタ	100℃、800W、1800sec

成膜直後の薄膜2のX線回折結果を第3図に示し、130℃、15atmで水素加圧処理して水素を吸蔵させた後のX線回折結果を第4図に示す。第3図と第4図を比較すると、成膜後は結晶性(C15ラーベス構造)が見られるが、水素吸蔵後は、完全に非晶質状態になっていることが判る。また、この薄膜2をなす合金の結晶化温度が350℃付近にあることが判った。

薄膜2をなす合金の、水素圧力と水素放出量との関係を第5図に示す。第5図は非晶質状態が示

す典型的な傾向を示しており、プラトー領域がないことから、この薄膜2をなす合金は急激な体積変化を生じないものであることが確認できた。

以上のように製作された水素分離材を水素加圧試験に供した。水素加圧試験は水素分離材の薄膜2の側を300℃、15atmの水素ガス雰囲気にした後、この薄膜2を走査型電子顕微鏡(SEM)で調べることによって行った。

この結果この水素分離材は、水素加圧試験後もピンホールが観察されず、また薄膜2と基板1との剥離も観察されず、薄膜2が健全な状態に保たれていることを確認できた。

製作した水素分離材を第6図に示す分離装置に取り付けて、水素分離処理試験を行った。第6図中符号3は水素分離材である。この水素分離材3は、Oリング6,6を介して容器4内を2室に仕切るように容器4内に固定されている。その結果水素分離材の薄膜2側には、被処理ガス供給室7が、基板1側には捕集室8が形成されている。被処理ガス供給室7には、開閉バルブ9を有する被

処理ガス供給管10が接続されており、この供給管10には、パージ流量調整バルブ11が連設されている。また分離水素捕集室8にはバルブ13を備えた導出管14が連設されている。

前記容器4は、ヒータ15と断熱材16とからなる恒温装置17内に収容されている。そしてヒータ15の温度は、ガス供給室7内に差し込まれた温度センサ19の測定結果に応じて温度コントローラ18で制御されるようになっている。

この水素分離装置のガス供給室7にHeガスを供給して捕集室8側にリークするHeガス量を測定したところ、 $2.7 \times 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{CC/sec}$ 以下であり、水素分離材3の薄膜2にはピンホールが存在しないことを確認できた。

ついでこの水素分離装置の被処理ガス供給室7に、Ar:30 vol%、H₂:70 vol%のガスを供給した。このときのガス供給室7の雰囲気は、300℃、10 atmに設定された。その結果、捕集室8から99.99 vol%の純度に精製された水素ガスが得られた。この時の水素透過速度は0.56

の方法で作成した。

この水素分離材は、薄膜2がLaNi_{4.5}Co_{0.5}の組成を有し非結晶性の水素吸蔵合金からなるものである。製造する際スパッタリングターゲットには分割型ターゲットを用いた。分割角はLaが40度、Niが25度、Coが25度であった。

この水素分離材を、実施例1と同様の水素加圧試験および水素分離試験に供したところ、実施例1のものと同様、この水素分離材も、基板1と薄膜2との密着性が良く、ピンホールが生じにくいので、水素分離材として十分に使用に耐え得るものであることが確認された。

「発明の効果」

以上説明したように、請求項1または請求項2に記載の水素分離材は、小孔を有する多孔質基板に、前記一般式(1)または(2)で示される水素吸蔵合金からなり、成膜時にC14、C15またはC36のラーベス構造を有するかあるいは非晶質状態であって、水素吸蔵により非晶質状態になる薄膜が、小孔を有する多孔質基板に積層されたも

$\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。

この結果および水素分離試験後の観察結果から、この水素分離材は薄膜2が基板1にしっかりと密着しており、ピンホールの発生も無く、水素分離材として十分に使用に耐え得るものであることが確認できた。

(比較例)

LaNi_{4.5}Co_{0.5}の組成を有しかつ結晶性の水素吸蔵合金で薄膜2が形成された水素分離材を、実施例1と略同様の方法で製作して、水素加圧試験に供した。スパッタリングターゲットには、分割型ターゲットを使用した。分割角はLa23度、Ni48.5度、Co48.5度で、これらを各3枚張り合わせたものであった。

水素加圧試験の結果、この水素分離材は水素雰囲気に接すると薄膜2が基板1から剥離してしまうことが判明した。

(実施例2)

実施例1の水素分離材と薄膜2をなす水素吸蔵合金の組成のみが異なるものを、実施例1と同様

なので、水素吸蔵合金製薄膜の含有水素量の変化による体積変動が小さいうえ、粒界に起因する割れが生じない。

従って本発明の水素分離材は、多孔質基板からの薄膜の剥離が抑止されると共に薄膜にピンホールが生じにくいものとなる。

また本発明の水素分離材は、水素吸蔵合金製薄膜が多孔質基板に積層されたものであるため、薄膜を極薄く形成することができる。従って本発明の水素分離材によれば、薄膜を薄くして水素透過速度の向上を図ることができる。

よって、本発明の水素分離材によれば、安価な水素吸蔵合金を用いた水素分離法を実現することができる。

また請求項3の水素分離材においては、水素吸蔵合金製薄膜の膜厚が50 μm以下であるので、単位面積当たりの水素透過速度が速い。

請求項4の水素分離材においては、多孔質基板の平均孔径が1 μm以下であるので、多孔質基板と水素吸蔵合金製薄膜との密着性がより良好であ

る。従ってこの水素分離材では水素吸蔵合金製薄膜の剥離をより確実に防止できる。

請求項5の水素分離材は、孔径分布が平均孔径の±5%以内の分布範囲であるとともに、 SiO_2 :75~99.9wt%、 Al_2O_3 :12wt%以下、 B_2O_3 :12wt%以下、 Na_2O :8wt%以下、 K_2O :8wt%以下、 MgO :8wt%以下の範囲の組成を有する多孔質基板からなるものなので、基板と水素吸蔵合金製薄膜との親和性が極めて強い。従ってこの水素分離材においては、基板からの薄膜の剥離を確実に防止できる。

また請求項6の水素分離材は、多孔質基板に遷移金属、Ⅲb族の元素あるいはガラスからなる下地層が形成されたものなので、基板と水素吸蔵合金製薄膜との親和性がより強く、薄膜の剥離を確実に防止できる。

そして、本発明の水素分離材の水素吸蔵合金製薄膜を形成する方法として、物理蒸着法あるいは気相成長法を用いると、成膜時にC14、C15またはC36のラーベス構造を有するかあるいは

非晶質状態であって、水素吸蔵により非晶質状態になる水素吸蔵合金製薄膜を容易に形成できる。

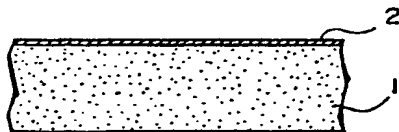
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の水素分離材の一実施例を示す断面図、第2図は同実施例の水素分離材をなす多孔質ガラスの孔径分布を示すグラフ、第3図は同実施例の水素分離材の水素吸蔵合金製薄膜を成膜直後に調べたX線回折結果を示すグラフ、第4図は同水素吸蔵合金製薄膜を水素加圧吸蔵処理後に調べたX線回折結果を示すグラフ、第5図は同水素吸蔵合金製薄膜の水素圧力と水素放出量の関係を示すグラフ、第6図は実施例の水素分離試験に用いた装置の概略構成図である。

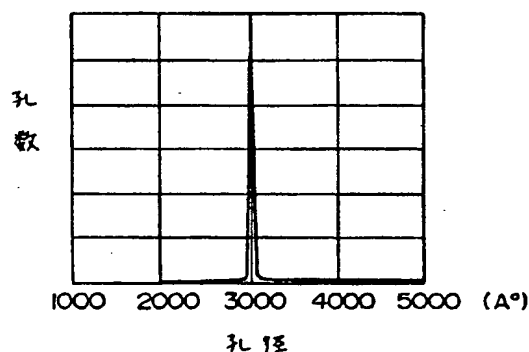
1…多孔質基板、2…薄膜、3…水素分離材

出願人 工業技術院長
日本酸素株式会社

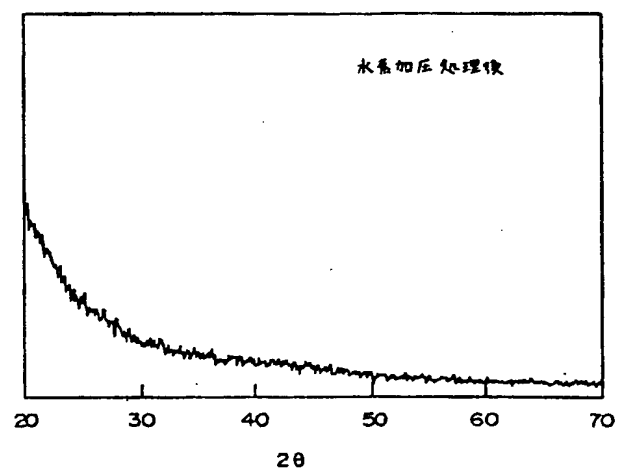
第1図



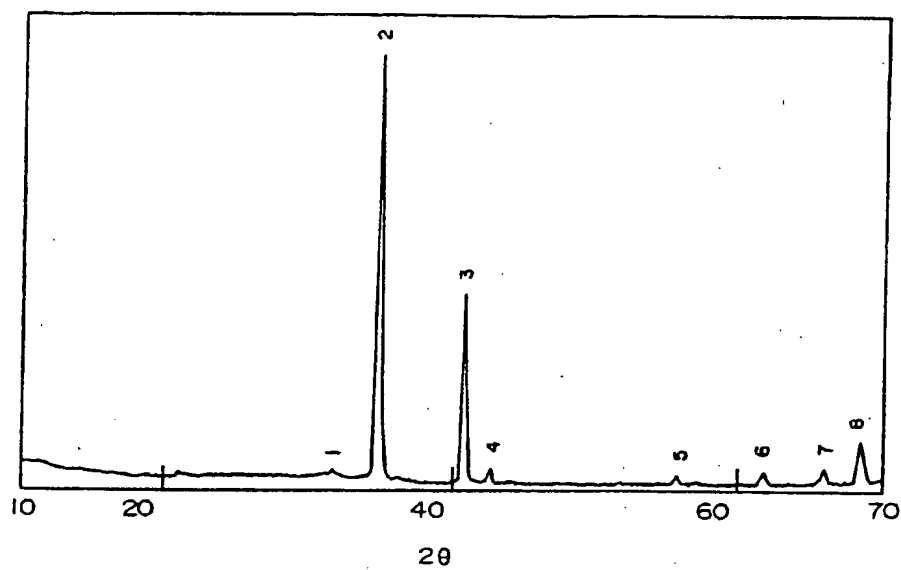
第2図



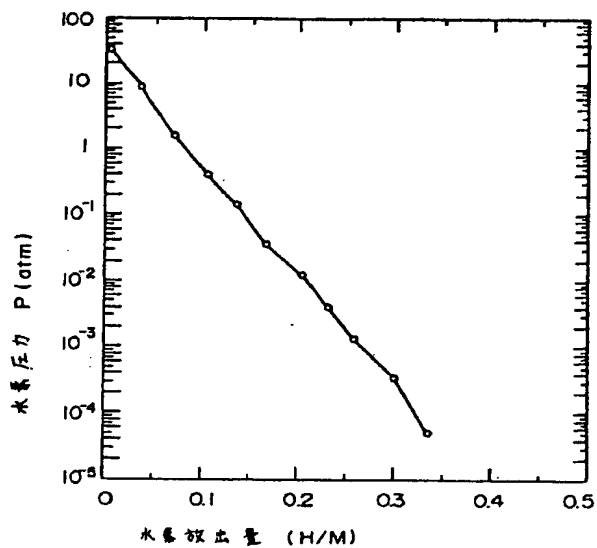
第4図



第 3 図



第 5 図



第 6 図

